

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000133848 A**(43) Date of publication of application: **12.05.00**

(51) Int. Cl.

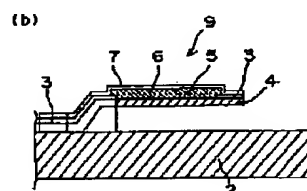
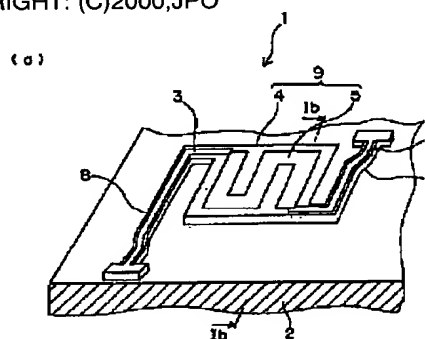
H01L 37/00**G01J 1/02****G01J 5/02**(21) Application number: **10307324**(22) Date of filing: **28.10.98**(71) Applicant: **TECH RES & DEV INST OF JAPAN
DEF AGENCY MITSUBISHI
ELECTRIC CORP**(72) Inventor: **WADA HIDEO
HIGUMA HIROKO
WAKATA MITSUNOBU**(54) **INFRARED DETECTING MATERIAL AND
INFRARED DETECTOR**

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable an infrared detector to be improved in detection sensitivity in a room temperature range by a method, wherein infrared detection material is one or more kinds of metals selected from among rare earth metals and alkaline earth metals and contains a specific metal oxide.

SOLUTION: A thermal infrared detector 1 is structured in a manner where a bridge structure 4 is formed on a silicon board 2, an S-shaped infrared detecting part 5 of an infrared detecting material is formed on the bridge structure 4. The infrared detecting material of the infrared detecting part 5 is composed of one or more kinds of metal A selected from among rare earth metals and alkaline earth metals such as bismuth(Bi), lanthanum(La), strontium(Sr) and the like and manganese(Mg) and formed of metal oxide represented by a general formula, $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (where $0.2 < x < 1$). With this setup, an infrared detector having temperature coefficient of resistance exsuperid in the room temperature range can be obtained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-133848
(P2000-133848A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 37/00		H 0 1 L 37/00	2 G 0 6 5
G 0 1 J 1/02		G 0 1 J 1/02	C 2 G 0 6 6
5/02		5/02	C

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-307324

(22) 出願日 平成10年10月28日 (1998. 10. 28)

(71) 出願人 390014306

防衛庁技術研究本部長

東京都世田谷区池尻1丁目2番24号

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 和田 英男

東京都目黒区中目黒二丁目2番30号 目黒

第2宿舍2-232

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

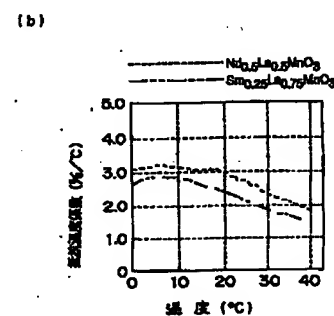
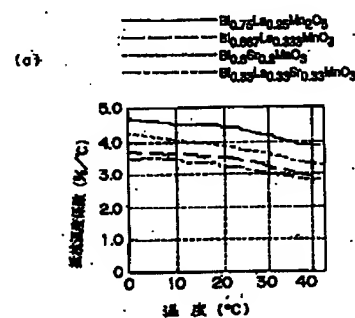
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤外線検出材料及び赤外線検出器

(57) 【要約】

【課題】 室温領域で高い抵抗温度係数を有する赤外線検出材料を提供する。

【解決手段】 希土類金属及びアルカリ土類金属から一種以上選ばれた金属であるAを含む、一般式 $B i_{2-x} A_x M n_4 O_{10}$ ($0 \leq x < 1$) もしくは、 $B i_{1-x} A_x M n O_3$ ($0 \leq x < 1$) で表された金属酸化物を赤外線検出材料とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、

上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とし、

一般式 $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする赤外線検出材料。

【請求項2】 赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、

上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とし、

一般式 $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする赤外線検出材料。

許容因子＝

$$\{r_{\text{Sm}} \times (1-x) + r_{\text{A}} \times x + r_{\text{O}}\} / \{\sqrt{2} \times (r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}})\} \quad \dots (1)$$

〔但し、Smイオンの平均半径を r_{Sm} 、Aイオンの平均半径を r_{A} 、

酸素イオンの平均半径を r_{O} 、Mnイオンの平均半径を r_{Mn} とする〕。

【請求項6】 上記Aが、Ca及びLaから選択された一種類以上の金属である請求項4又は5記載の赤外線検出材料。

【請求項7】 赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、

許容因子＝

$$\{r_{\text{Nd}} \times (1-x) + r_{\text{A}} \times x + r_{\text{O}}\} / \{\sqrt{2} \times (r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}})\} \quad \dots (2)$$

〔但し、Ndイオンの平均半径を r_{Nd} 、Aイオンの平均半径を r_{A} 、

酸素イオンの平均半径を r_{O} 、Mnイオンの平均半径を r_{Mn} とする〕。

【請求項9】 上記Aが、Ca又はLaである請求項7又は8記載の赤外線検出材料。

【請求項10】 さらに、上記金属酸化物が、Al、Fe、Cr、Co及びNiから選択された一種類以上の金属を含有している請求項1～9のいずれか一つに記載の赤外線検出材料。

【請求項11】 温度変化に対応して抵抗値が変化する検出部を備え、該検出部に入射される赤外線強度を検出する熱型赤外線検出器において、

上記検出部が、請求項1～10のいずれか一つに記載された赤外線検出材料からなることを特徴とする赤外線検出器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は赤外線検出材料及び赤外線検出器、詳細には、赤外線を受光部に入射させて

【請求項3】 上記Aが、La及びSrから選択された一種類以上の金属である請求項1又は2記載の赤外線検出材料。

【請求項4】 赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、

上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とし、

一般式 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする赤外線検出材料。

【請求項5】 請求項4記載の一般式 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物において、以下の式(1)に示す許容因子が0.88以下である赤外線検出材料。

上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とし、

一般式 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする赤外線検出材料。

【請求項8】 請求項7記載の一般式 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物において、以下の式(2)に示す許容因子が0.88以下である赤外線検出材料。

温度を変化させ、該温度変化による受光部の抵抗値の変化から赤外線の放射強度を検出する熱型赤外線検出器、及び該赤外線検出器で利用される赤外線検出材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 赤外線検出材料を用いる赤外線検出器には、ボロメータ方式等の熱型検出器と、量子型検出器とがある。量子型検出器で高い検出感度を得るには、液体窒素温度近くまで赤外線検出素子を冷却して、ダーク電流に起因するノイズを低下させる必要がある。一方、ボロメータ方式の熱型検出器は素子の冷却が不要であるから、コストの低減、機器の簡素化、用途の拡大及び実用性の観点から、大変有利である。

【0003】 前述したように、ボロメータ方式の赤外線検出器は、入射した赤外線を受光部で吸収して温度変化を引き起こさせ、温度変化によって発生する受光部を形成している赤外線検出材料の抵抗値の変化を感知することで、入射赤外線の放射強度を電気的信号として検出するものである。従って、温度が変化することで抵抗値が大きく変化する材料、即ち大きな抵抗温度係数を有す

る赤外線検出材料で受光部を形成すれば、検出感度を高くすることができる。

【0004】従来、ボロメーター方式の非冷却赤外線検出器の受光部を形成する、室温領域で赤外線を吸収して温度が変化し抵抗値が変化する材料としては、半導体材料であるVO_xが用いられてきた。例えば、SPIE Vol. 1689 Infrared Imaging System 1992 P. 385で開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、室温領域におけるVO_xに関しては、製造条件等を厳しく管理しても、得られる抵抗温度係数は最高でも2%/℃である。高い検出感度を達成する為には、より大きな抵抗温度係数が必要とされるが、これ以上抵抗温度係数を向上させることは困難である。また、上記2%/℃程度の抵抗温度係数を得ようとすると、製造上厳しい管理が必要となる問題もあった。従って、室温領域で高い検出感度を有する赤外線検出器を得ることは困難であった。

【0006】本発明は、従来技術が有する上記課題を鑑みてなされたものであり、室温領域で高い検出感度を有する赤外線検出材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる赤外線検出材料は、室温領域で高い抵抗温度係数を得る為に、室温領域で半導体的な電気伝導率を示し、かつ高い抵抗温度係数を有することを特徴とする。

【0008】すなわち、本発明にかかる第1の赤外線検出材料は、赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とし、一般式Bi_{2-x}A_xMn₄O₁₀ (0 ≤ x < 1) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする。

【0009】また、本発明にかかる上記第2の赤外線検出材料は、赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された1種類以上の金属とし、一般式Bi_{1-nx}A_xMnO₃ (0 ≤ x < 1) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする。

【0010】尚、本発明にかかる上記第1及び第2の赤外線検出材料において、AをLa及びSrから選択された一種類以上の金属とするのが好ましい。

【0011】また、本発明にかかる第3の赤外線検出材料は、赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とし、一般式Sm_{1-x}A_xMnO₃ (0 ≤ x < 1) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする。

【0012】さらに、本発明にかかる上記第3の赤外線検出材料は、Smイオンの平均半径をr_{Sm}、Aイオンの平均半径をr_A、酸素イオンの平均半径をr_O、Mnイオンの平均半径をr_{Mn}として、{r_{Sm} × (1-x) + r_A × x + r_O} / {√2 × (r_{Mn} + r_O)} で定義される許容因子が0.88以下であるのが好ましい。

【0013】また、本発明にかかる上記第3の赤外線検出材料は、上記AがCa及びLaから選択された一種類以上の金属であるのが好ましい。

【0014】本発明にかかる第4の赤外線検出材料は、赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とし、一般式Nd_{1-x}A_xMnO₃ (0 ≤ x < 1) で表される金属酸化物を用いることを特徴とする。

【0015】また、本発明にかかる上記第4の赤外線検出材料は、Ndイオンの平均半径をr_{Nd}、Aイオンの平均半径をr_A、酸素イオンの平均半径をr_O、Mnイオンの平均半径をr_{Mn}として、{r_{Nd} × (1-x) + r_A × x + r_O} / {√2 × (r_{Mn} + r_O)} で定義される許容因子が0.88以下であるのが好ましい。

【0016】さらに、本発明にかかる上記第4の赤外線検出材料は、AがCa又はLaであるのが好ましい。

【0017】尚、本発明にかかる第1～4の赤外線検出材料は、上記金属酸化物がAl、Fe、Cr、Co及びNiから選択された一種類以上の金属を含有していてもよい。

【0018】本発明にかかる熱型赤外線検出器は、温度変化に対応して抵抗値が変化する検出部を備え、該検出部に入射される赤外線強度を検出する熱型赤外線検出器において、上記検出部が、上記第1～4の赤外線検出材料からなることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

実施の形態1. 最初に、図1(a)、図1(b)を参照して、本発明の実施の形態1にかかる熱型赤外線検出器について説明する。上記熱型赤外線検出器1は、図1(a)、(b)で示すように、シリコン基板2上に形成されたブリッジ構造体4と該ブリッジ構造体4上に形成されたS字型の赤外線検出材料の赤外線検出部5とを備えている。上記ブリッジ構造体4は、赤外線検出ブリッジ5がシリコン基板2からの放熱により検出感度が低下するのを防止するために、該シリコン基板2との間に中空部6を形成するように脚部8で支えられている。さらに、熱型赤外線検出器1において、脚部8が細長く形成されていて、ブリッジ構造体4と赤外線検出部5からなる受光部9の断熱性を高めている。以上のように構成さ

れた赤外線検出器1において、受光部9で吸収された赤外線は、バイアス電圧が印加された検出部5の温度を上昇させ、その温度上昇に伴う抵抗値変化が電気信号として検出される。以上のように検出された電気信号は、脚部8に沿って延びる配線3を介して赤外線検知回路(図示せず)に伝送され、赤外線検出部5の抵抗変化に対応した赤外線強度を示す信号を出力する。尚、図1(a)では示していないが、図1(b)で示すように、検出部5を保護する窒化シリコンの保護膜7がコーティングされている。

【0020】上記熱型赤外線検出器1において、赤外線検出材料からなる赤外線検出部5は膜厚が1mm以下の微細構造体であり、例えばスパッタ装置等で成膜される。また、図1で示した赤外線検出部5及びその周辺の構造は、本発明を実施した形態の一例であって、本発明を限定するものではない。

【0021】ここで、実施の形態1にかかる熱型赤外線検出器においては、赤外線検出部5を、ビスマス(Bi)、希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属(以下Aで示す)、及びマンガン(Mn)からなり、一般式 $Bi_{2-x}A_xMn_4O_{10}$ (但し、 $0 \leq x < 1$ とする)で示される金属酸化物で形成したことを特徴とする。Aで示される希土類金属及びアルカリ土類金属は、具体的にはランタン(La)、プラセオジウム(Pr)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)等が用いられる。例えば、上記赤外線検出部5は、 $Bi:A:Mn=2-x:x:4$ となるように組成制御された薄膜として形成される。

【0022】尚、Aが希土類金属又はアルカリ土類金属から選択されたn種類の金属、M1、M2、M3、...、Mnからなる $M1_{a1}M2_{a2}M3_{a3}...Mn_{an}$ で示される金属である場合、 $X=a1+a2+a3+...+an$ を満たす。

【0023】上記のように形成した一般式 $Bi_{2-x}A_xMn_4O_{10}$ で示される金属酸化物は、室温領域において高い抵抗温度係数を有するので、2%/℃付近又はそれ以上の抵抗温度係数を有する赤外線検出器を容易に形成することができ、赤外線検出器の検出感度を優れたものにすることができる。

【0024】実施の形態2. 実施の形態2にかかる熱型赤外線検出器においては、赤外線検出部5を、ビスマス(Bi)、希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属(以下Aで示す)、及びマンガン(Mn)からなり、一般式 $Bi_{1-x}A_xMnO_3$ (但し、 $0 \leq x < 1$ とする)で示される金属酸化物で形成したことを特徴とする。Aで示される希土類金属及びアルカリ土類金属は、具体的にはランタン(La)、プラセオジウム(Pr)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)等が用いられる。例えば、上記赤外線検出部5は、 $Bi:A:Mn=1-x:x:$

1(但し、 $0 \leq x < 1$ とする)となるように組成制御された薄膜として形成される。

【0025】尚、Aが希土類金属及びアルカリ土類金属から選択されたn種類の金属、M1、M2、M3、...、Mnからなる $M1_{a1}M2_{a2}M3_{a3}...Mn_{an}$ で示される金属である場合、 $X=a1+a2+a3+...+an$ を満たす。

【0026】上記のように形成された一般式 $Bi_{1-x}A_xMnO_3$ で示される金属酸化物は、室温領域において高い抵抗温度係数を有するので、2%/℃近辺又はそれ以上の抵抗温度係数を有する赤外線検出器を容易に形成することができ、赤外線検出器の検出感度を優れたものにすることができる。

【0027】実施の形態3. 実施の形態3にかかる熱型赤外線検出器においては、赤外線検出部5を、サマリウム(Sm)、希土類金属又はアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属(以下Aで示す)、及びマンガン(Mn)からなり、一般式 $Sm_{1-x}A_xMnO_3$ (但し、 $0 \leq x < 1$ とする)で示される金属酸化物で形成したことを特徴とする。Aで示される希土類金属及びアルカリ土類金属は、具体的にはランタン(La)、プラセオジウム(Pr)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)等が用いられる。例えば、上記赤外線検出部5は、 $Sm:A:Mn=1-x:x:1$ (但し、 $0 \leq x < 1$ とする)となるように組成制御された薄膜として形成される。

【0028】尚、Aが希土類金属又はアルカリ土類金属から選択されたn種類の金属、M1、M2、M3、...、Mnからなる $M1_{a1}M2_{a2}M3_{a3}...Mn_{an}$ で示される金属である場合、 $X=a1+a2+a3+...+an$ を満たす。

【0029】上記のように形成された一般式 $Sm_{1-x}A_xMnO_3$ で示される金属酸化物は、室温領域において高い抵抗温度係数を有するので、2%/℃近辺又はそれ以上の抵抗温度係数を有する赤外線検出器を容易に形成することができ、赤外線検出器の検出感度を優れたものにすることができる。

【0030】さらに、 $\{r_{Sm} \times (1-x) + r_A \times x + r_o\} / \{\sqrt{2} \times (r_{Mn} + r_o)\}$ で定義される許容因子が所定値を満たすようにxを設定すると、一般式 $Sm_{1-x}A_xMnO_3$ で示される金属酸化物の抵抗温度係数を、より高くすることができる。但し、 r_{Sm} はSmイオンの平均半径を、 r_A はAイオンの平均半径を、 r_o は酸素イオンの平均半径を、 r_{Mn} はMnイオンの平均半径を示すものとする。

【0031】実施の形態4. 実施の形態4にかかる熱型赤外線検出器においては、赤外線検出部5を、ネオジウム(Nd)、希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属(以下Aで示す)、及びマンガン(Mn)からなり、一般式 $Nd_{1-x}A_xMnO_3$

3 (但し、 $0 \leq x < 1$ とする)で示される金属酸化物で形成したことを特徴とする。Aで示される希土類金属又はアルカリ土類金属は、具体的にはランタン(La)、プラセオジム(Pr)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)等が用いられる。上記赤外線検出部5は、例えば、 $\text{Nd} : \text{A} : \text{Mn} = 1 - x : x : 1$ (但し、 $0 \leq x < 1$ とする)となるように組成制御された薄膜として形成される。

【0032】尚、Aが希土類金属又はアルカリ土類金属から選択されたn種類の金属、 $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \dots, \text{M}_n$ からなる $\text{M}_{1a_1}\text{M}_{2a_2}\text{M}_{3a_3}\dots\text{M}_{na_n}$ で示される金属である場合、 $X = a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n$ を満たす。

【0033】以上のように形成された一般式 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ で示される金属酸化物は、室温領域において高い抵抗温度係数を有するので、 $2\%/^{\circ}\text{C}$ 近辺又はそれ以上の抵抗温度係数を有する赤外線検出器を容易に形成することができ、赤外線検出器の検出感度を優れたものにすることができる。

【0034】さらに、 $\{r_{\text{Nd}} \times (1-x) + r_{\text{A}} \times x + r_{\text{O}}\} / \{\sqrt{2} \times (r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}})\}$ で定義される許容因子が所定値を満たすようにxを設定すると、一般式 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ で示される金属酸化物の抵抗温度係数を、より高くすることができる。但し、 r_{Nd} はNdイオンの平均半径を、 r_{A} はAイオンの平均半径を、 r_{O} は酸素イオンの平均半径を、 r_{Mn} はMnイオンの平均半径を示すものとする。

【0035】実施の形態5。本発明の実施の形態5にかかる赤外線検出器においては、上記実施の形態1~4にかかる金属酸化物 $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 及び $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ のいずれか一つに、Al、Cu、Fe、Cr、Co、Ni及びMnから選択された一種類以上の金属を含有させたものである。

【0036】以上のように形成された金属酸化物は、室温領域において高い抵抗温度係数を有するので、 $2\%/^{\circ}\text{C}$ 近辺又はそれ以上の抵抗温度係数を有する赤外線検出器を容易に形成することができ、赤外線検出器の検出感度を優れたものにすることができる。

【0037】

【実施例】尚、図1で示すように、赤外線検出材料からなる赤外線検出部5を赤外線検出器1に組み込みデバイス化した状態で該赤外線材料の特性評価を行うと、シリコン基板2等の周辺部材が、赤外線材料の特性に影響を与える。以下で説明する実施例1~9においては、赤外線検出材料自身の特性を測定するための特性評価用サンプルを製作し、赤外線検出器としてデバイス化する前に、特性評価用サンプルの特性評価を行った。特性評価用サンプルとは、材料粉末を焼成し、焼結した棒状ペレットである。

【0038】実施例1。実施例1として、上記実施の形態1にかかる赤外線検出部である $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ の特性評価用サンプルを製作した。具体的には、 $x=0.5$ 、Aをランタン(La)とし、特性評価用サンプル $\text{Bi}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ($\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_5$ と示すこともできる、以下サンプルAとする)を製作した。以下、サンプルAの製作方法について説明する。

【0039】最初に、出発材料として、純度99.99% (ファイブ9、以下純度5Nと示す)、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の Bi_2O_3 粉末、 La_2O_3 粉末、 MnO_4 粉末を準備し、各材料を $\text{Bi} : \text{La} : \text{Mn} = 0.75 : 0.25 : 2$ となるように秤量した。

【0040】次に、秤量した各材料を、同じシェーキングミルに投入して、一次乾式粉碎混合を約30分行った後、該粉碎混合粉末を金型中で圧力約 $0.5\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧して、直径約20mm、厚さ約3mmのディスク型の仮成形体を製作した。続いて、上記仮成形体を大気中で 800°C で24時間、熱処理し、再度シェーキングミルに投入して、二次乾式粉碎を約30分行った。次に、上記二次乾式粉碎によって得られた粉碎材料を、金型中で圧力約 $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧して、長さ約20mm、幅約2mm、厚さ約0.5mmのペレットを作製し、該ペレットを酸素ガス気流中で 1050°C 、5時間の熱処理を施すことで、サンプルAを完成させた。

【0041】続いて、サンプルAの抵抗温度係数を測定した。具体的には、それぞれがリード線を備えていて、金属インジウムを圧着して形成した一対の通電用電極11及び電圧測定用電極12を、図2で示すようにサンプル10に取り付けた後、サンプル10及びリード線を真空容器中の銅ブロックに固定した。次に、冷凍機又はヒーターを用いて、銅ブロックを介する熱伝導を引き起こしてサンプル10の温度制御を行いつつ、サンプル10に電流を印加し、直流4端子抵抗法でサンプル10の抵抗値測定を行うことで、室温付近におけるサンプル10の抵抗値を測定した。

【0042】本明細書では、温度が $T_0^{\circ}\text{C}$ から $\Delta T^{\circ}\text{C}$ 変化することで、抵抗値が R_0 から ΔR 変化した場合に、 $|(\Delta R/R)/(\Delta T)| \times 100$ で算出される数値を $T_0^{\circ}\text{C}$ における抵抗温度係数と定義し、先に測定したサンプルAの抵抗値から、サンプルAの抵抗温度係数を算出したものを図3(a)に示す。

【0043】図3(a)のグラフからは、 $0^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ 、即ち室温領域において、サンプルAは約 $4\%/^{\circ}\text{C}$ 以上の温度抵抗係数を保持していることが判る。

【0044】実施例2。実施例2として、上記実施の形態2にかかる赤外線検出部である $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ の第1の特性評価用サンプルを製作した。具体的には、 $x=0.333$ 、Aをランタン(La)として、特性評価用サンプル $\text{Bi}_{0.667}\text{La}_{0.333}\text{MnO}_3$ (以

下、サンプルB1とする)を製作した。サンプルB1の製造方法は、出発材料として、純度5N、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の Bi_2O_3 粉末、 La_2O_3 粉末、 MnO_4 粉末を準備し、各材料を $\text{Bi}:\text{La}:\text{Mn}=0.667:0.333:1$ となるように秤量したことを除いて、上記サンプルAの製造方法と同様である。

【0045】続いて、上記実施の形態2にかかる赤外線検出部である $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ の第2の特性評価用サンプルを製作した。具体的には、 $x=0.2$ 、Aをストロンチウム(Sr)として、特性評価用サンプル $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (以下、サンプルB2とする)を製作した。サンプルB2の製造方法は、出発材料として、純度4N、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の Bi_2O_3 粉末、 SrCO_3 粉末、 MnO_4 粉末を準備し、各材料を $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Mn}=0.8:0.2:1$ となるように秤量したことを除いて、上記サンプルAの製造方法と同様である。

【0046】さらに、上記実施の形態2にかかる赤外線検出部である $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ の第3の特性評価用サンプルを製作した。具体的には、 $x=0.67$ とし、Aを二種類の金属ストロンチウム(Sr)及びランタン(La)として、特性評価用サンプル $\text{Bi}_{0.33}\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (以下、サンプルB3とする)を製作した。サンプルB3製造方法は、出発材料として、純度4N、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の Bi_2O_3 粉末、 SrCO_3 粉末、 La_2O_3 粉末及び MnO_4 を準備し、各材料を $\text{Bi}:\text{La}:\text{Sr}:\text{Mn}=0.33:0.33:0.33:1$ となるように秤量したことを除いて、上記サンプルAの製造方法と同様である。

【0047】続いて、前述と同じ方法でサンプルB1、サンプルB2及びサンプルB3の抵抗温度係数を測定した。サンプルB1、サンプルB2及びサンプルB3の抵抗温度係数を図3(a)に示す。図3(a)のグラフからは、 $0^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ 、即ち室温領域において、サンプルBは $3.0\%/^\circ\text{C}$ 以上の抵抗温度係数を保持していることが判る。

【0048】実施例3. 実施例3として、上記実施の形態3にかかる赤外線検出部である $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ の特性評価用サンプルを製作した。具体的には、 $x=0.05$ とし、Aをカルシウム(Ca)として、 $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ (以下、サンプルCとする)を製作した。以下、サンプルCの製作方法について説明する。

【0049】最初に、出発材料として、純度5N、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の Sm_2O_3 粉末、 CaO 粉末、 MnO_4 粉末材料を準備し、各材料を $\text{Sm}:\text{Ca}:\text{Mn}=0.95:0.05:1$ となるように秤量した。

【0050】次に、上記サンプルAと同じ方法で、直径約 20mm 、厚さ約 3mm のディスク型仮成形体を製作した。続いて、上記仮成形体を大気中で 1300°C で2

4時間熱処理し、再度シェーキングミルに投入して、二次乾式粉碎を約30分行った。さらに、該二次乾式粉碎によって得られた粉末材料を、金型中で圧力約 $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧して、長さ約 20mm 、幅約 2mm 、厚さ約 0.5mm のペレットを製作し、該ペレットを、酸素ガス気流中で 1400°C 、5時間の熱処理を施すことで、サンプルCを完成させた。

【0051】続いて、前述と同じ方法でサンプルCの抵抗温度係数を測定した。サンプルCの抵抗温度係数を図3(b)に示す。図3(b)のグラフからは、 $0^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ 、即ち室温領域において、サンプルCは $3\%/^\circ\text{C}$ 以上の抵抗温度係数を保持していることが判る。

【0052】実施例4. 実施例4として、上記実施の形態4にかかる赤外線検出部である $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ の特性評価用サンプルを製作した。具体的には、 $x=0.05$ とし、AをCaとして、 $\text{Nd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ (以下、サンプルDとする)を製作した。サンプルDの製造方法は、出発材料として、純度5N、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の Nd_2O_3 粉末、 Ca_2O_3 粉末、 MnO_4 粉末材料を準備し、各材料を $\text{Nd}:\text{Ca}:\text{Mn}=0.95:0.05:1$ となるように秤量したことを除いて、上記サンプルCの製造方法と同様である。

【0053】続いて、前述と同じ方法でサンプルDの抵抗温度係数を測定した。サンプルDの抵抗温度係数を図3(b)に示す。図3のグラフからは、 $0^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ 、即ち室温領域において、サンプルDは $2.5\%/^\circ\text{C}$ 以上の抵抗温度係数を保持していることが判る。

【0054】実施例5. 実施例5として、上記実施例2の変形例として、出発材料として、純度5N、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の Bi_2O_3 粉末、 La_2O_3 粉末、 MnO_4 粉末及び Al_2O_3 粉末を準備し、各材料を $\text{Bi}:\text{La}:\text{Mn}:\text{Al}=0.667:0.333:1:0.1$ となるように秤量し、実施例2と同様の方法で、 $\text{Bi}_{0.667}\text{Al}_{0.333}\text{Al}_{0.1}\text{MnO}_3$ (以下、サンプルEとする)を製作した。

【0055】続いて、前述と同じ方法でサンプルEの抵抗温度係数を測定した。サンプルEの抵抗温度係数を図4に示す。図4のグラフからは、 $0^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ 、即ち室温領域において、サンプルEは $2.5\%/^\circ\text{C}$ 以上の抵抗温度係数を保持していることが判る。

【0056】実施例6. 実施例6として、上記実施例3の変形例として、出発材料として、純度5N、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の Sm_2O_3 粉末、 La_2O_3 粉末、 MnO_4 粉末及び Fe_2O_3 粉末を準備し、各材料を $\text{Sm}:\text{La}:\text{Mn}:\text{Fe}=0.95:0.05:1:0.1$ となるように秤量し、実施例2と同様の方法で、 $\text{Sm}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{MnO}_3$ (以下、サンプルFとする)を製作したものである。

【0057】続いて、前述と同じ方法でサンプルFの抵

抗温度係数を測定した。サンプルFの抵抗温度係数を図4に示す。図4のグラフからは、0℃～35℃、即ち室温領域において、サンプルEは3%/℃以上の抵抗温度係数を保持していることが判る。

【0058】実施例7. 実施例7として、上記実施の形態3及び4にかかる赤外線検出材料の許容因子 (tolerance factor、以下t. fと略) と抵抗温度係数との相関について測定した。

【0059】詳細には、実施の形態3にかかる赤外線検出材料の特性評価用サンプル $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ に関しては、 $\{r_{\text{Sm}} \times (1-x) + r_{\text{A}} \times x + r_{\text{O}}\} / \{\sqrt{2} \times (r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}})\}$ (但し、 r_{Sm} はSmイオンの平均半径を、 r_{A} はAイオンの平均半径を、 r_{O} は酸素イオンの平均半径を、 r_{Mn} はMnイオンの平均半径を示す) で定義されるt. fを、上記実施の形態4にかかる赤外線検出材料の特性評価用サンプル $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ に関しては、 $\{r_{\text{Nd}} \times (1-x) + r_{\text{A}} \times x + r_{\text{O}}\} / \{\sqrt{2} \times (r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}})\}$ (但し、 r_{Nd} はNdイオンの平均半径を、 r_{A} はAイオンの平均半径を、 r_{O} は酸素イオンの平均半径を、 r_{Mn} はMnイオンの平均半径を示す) で定義されるt. fを求め、t. fと30℃における抵抗温度係数との関係について検討した。なお、イオン半径は、補正なしのゴールドシュミット (Goldschmidt) 半径を用いて計算した。

【0060】上記定義式を適用して、サンプルC ($\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$) に関しては、t. f = 0.860、抵抗温度係数3.4%/℃が、サンプルD ($\text{Nd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$) に関しては、t. f = 0.866、抵抗温度係数3.0%/℃を得た。

【0061】さらに、上記実施の形態3にかかる赤外線検出材料の特性評価用サンプル $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 及び実施の形態4にかかる赤外線検出素子 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ を数種類ずつ製作し、上記特性評価用サンプルのt. f及び30℃における抵抗温度係数を測定し、図5に示す相関関係Aを見出した。

【0062】図5から、t. fが0.880以下の場合、サンプルC及びサンプルDにかかる30℃における抵抗温度係数は、2%/℃を超えることが判る。

【0063】実施例8. 実施例8として、実施の形態4にかかる赤外線検出部の特性評価用サンプルを、t. fが0.88以下になるように製作した。具体的には、 $x = 0.5$ 、Aをランタン (La) とし、t. f = 0.877の $\text{Nd}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ (サンプルGとする) を製作した。サンプルGの製作方法は、出発材料として、純度5N、平均粒径が約0.5μmの Nd_2O_3 粉末、 La_2O_3 粉末、 MnO_4 粉末材料を準備し、各材料をNd : La : Mn = 0.5 : 0.5 : 1となるように秤量したことを除いて、上記サンプルCの製造方法と同様である。

【0064】続いて、前述と同じ方法でサンプルGの抵

抗温度係数を測定した。サンプルGの抵抗温度係数を図3 (b) に示す。図4のグラフからは、0℃～35℃、即ち室温領域において、サンプルGは2%/℃以上の抵抗温度係数を保持していることが判る。

【0065】実施例9. 実施例9として、t. fが0.880以上になる赤外線検出材料の特性評価用サンプルを製作した。具体的には、t. f = 0.881である赤外線検出材料 $\text{Sm}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{MnO}_3$ の特性評価用サンプル (以下サンプルHとする) を製作した。

【0066】続いて、前述と同じ方法で測定したサンプルHの抵抗温度係数を図3 (b) に示す。図3 (b) のグラフから明らかなように、抵抗温度係数は概ね良好であった。但し、上記実施例7、8と比較すると、サンプルHの抵抗温度係数は、25℃超えると2%以下になる。従って、上記実施例7、8の方が、さらに優れていることが判る。

【0067】実施例10. 実施例10として図1に示す赤外線検出器1を製作した。具体的には、上記実施例2にかかる赤外線検出材料を $\text{Bi}_{0.667}\text{A}_{0.333}\text{MnO}_3$ (以下、サンプルIとする) を、スパッタ法によって成膜して赤外線検出部5を形成し、赤外線検出器を1完成させた。なお、上記赤外線検出材料を成膜する方法は、蒸着法、CVD法等の成膜方法であってもよく、本発明は本実施例の成膜方法に限定されない。

【0068】続いて、上記サンプルIを恒温槽に入れ、各温度における抵抗値を測定した。通電の際にサンプルの自己発熱によって発生する温度誤差を可能な限り小さくする為に、抵抗値の測定にはパルス通電測定法を採用した。測定した抵抗値から、上記と同様の方法で算出したサンプルIの抵抗温度係数を図6に示す。図6のグラフからは、0～35℃、即ち室温領域において、サンプルIは4%/℃以上の抵抗温度係数を保持していることが判る。サンプルIの組成は、サンプルBと同じであるが、赤外線検出材料である薄膜を赤外線検出器としてデバイス化することで、シリコン基板材料2と赤外線検出材料との熱膨張係数によって赤外線検出部に発生する歪みによって、抵抗温度係数が向上したと考えられる。

【0069】上記実施例で用いた出発材料の純度は5Nであるが、純度が99.9%程度の出発材料を用いてもよい。

【0070】

【発明の効果】本発明にかかる第1の熱型赤外線検出材料は、 $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ で示される金属酸化物のAを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種以上金属とするので室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0071】本発明にかかる第2の熱型赤外線検出材料は、 $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ で示される金属酸化物のAを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種

類以上の金属とするので室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0072】本発明にかかる第1及び第2の熱型赤外線検出材料は、 $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ 又は $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ で示される金属酸化物のAを、La及びSrから選択された一種類以上の金属とすることで、室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0073】本発明にかかる第3の赤外線検出材料は、金属酸化物 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ においてAを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とするので室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0074】本発明にかかる第3の熱型赤外線検出材料は、金属酸化物 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ のXを、許容因子が0.88以下になるように設定しているので、室温領域でより優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0075】本発明にかかる第3の赤外線検出材料は、金属酸化物 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ のAを、Ca及びLaから選択された一種類以上の金属とすることで、室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0076】本発明にかかる第4の熱型赤外線検出材料は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ で示される金属酸化物のAを、希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とするので室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0077】本発明にかかる第4の熱型赤外線検出材料は、金属酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ Xを、許容因子が0.88以下になるように設定しているので、室温領域でより優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0078】本発明にかかる第4の熱型赤外線検出材料は、金属酸化物 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ のAを、Ca又はLaとすることで、室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0079】本発明にかかる上記第1～4の赤外線検出材料は、赤外線検出材料である金属酸化物が、Al、Fe、Cr、Co及びNiから選択された一種類以上の金属を含有しているので、室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【0080】本発明にかかる熱型赤外線検出器は、上記第1～4の赤外線検出材料で検出部が形成されているの

で、室温領域において優れた検出感度を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1にかかる熱型赤外線検出器を示しており、(a)は上記赤外線検出器の斜視図であり、(b)は図1(a)で示された赤外線検出器の線I_b—I_bに沿った断面図である。

【図2】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の抵抗値を測定する為に、該金属酸化物に電極を設けた状態を示す。

【図3】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の温度と抵抗温度係数との関係をグラフで表したもので、(a)は、実施例1にかかる $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_5$ 、実施例2にかかる $\text{Bi}_{0.667}\text{La}_{0.333}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.33}\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ に関するものであり、(b)は、実施例3にかかる $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ 、実施例4にかかる $\text{Nd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ 、実施例8にかかる $\text{Nd}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ 及び実施例9にかかる $\text{Sm}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{MnO}_3$ に関するものを示す。

【図4】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の温度と抵抗温度係数との関係をグラフで表したもので、実施例5にかかる $\text{Bi}_{0.667}\text{La}_{0.333}\text{MnAl}_{0.1}\text{O}_{3.15}$ 及び実施例6にかかる $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnFe}_{0.1}\text{O}_{3.15}$ に関するものを示す。

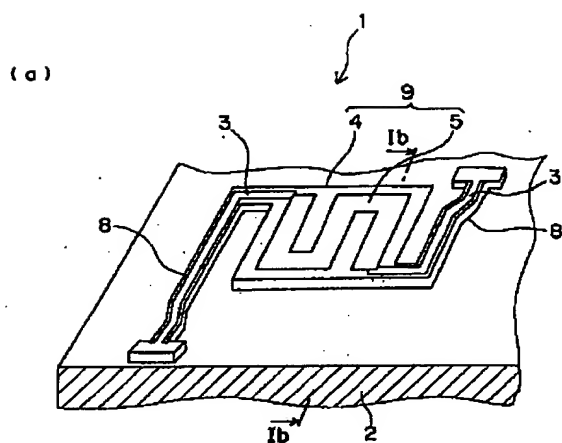
【図5】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の許容因子(t.f)と30℃における抵抗温度係数との関係をグラフで表したものである。

【図6】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の温度と抵抗温度係数との関係をグラフで表したもので、実施例10にかかる $\text{Bi}_{0.667}\text{La}_{0.333}\text{MnO}_3$ に関するものを示す。

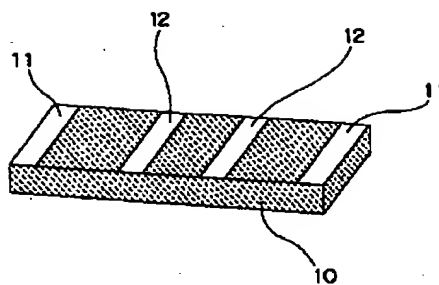
【符号の説明】

1 熱型赤外線検出器、 2 シリコン基板、 3 配線、 4 ブリッジ構造体、 5 赤外線検出部、 6 中空部、 7 保護膜、 8 脚部、 9 受光部、 10 サンプル、 11 通電用電極、 12 電圧測定用電極。

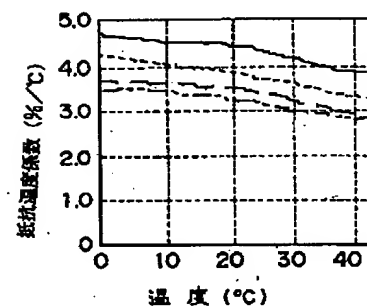
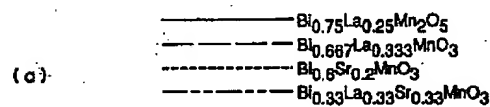
【図 1】



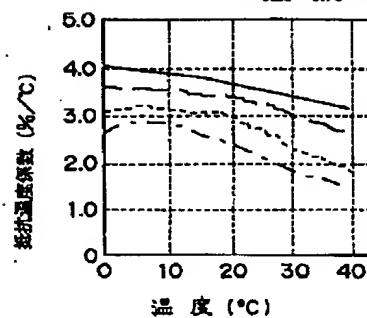
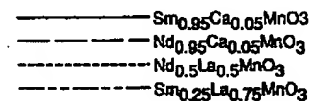
【図 2】



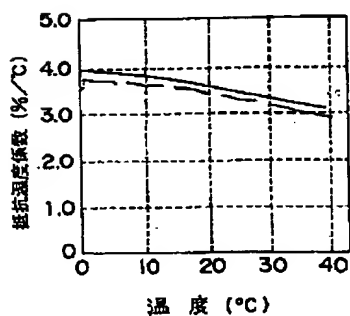
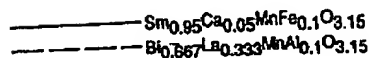
【図 3】



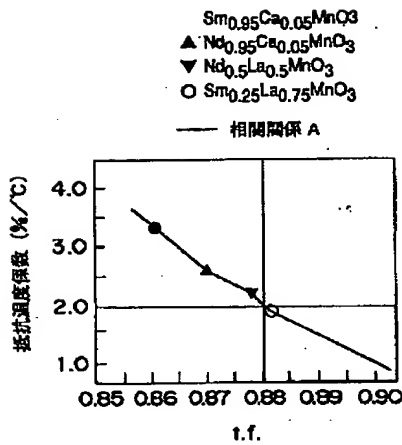
(b)



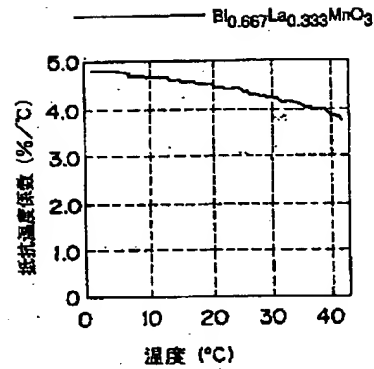
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成11年10月8日（1999.10.8）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、
上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土類金属から選択された一種類以上の金属とし、
一般式 $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする赤外線検出材料。

【請求項2】 赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、
上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属及びアルカリ土

許容因子＝

$$\{r_{\text{Sm}} \times (1-x) + r_{\text{A}} \times x + r_{\text{O}}\} / \{\sqrt{2} \times (r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}})\} \quad \dots (1)$$

〔但し、Smイオンの平均半径を r_{Sm} 、Aイオンの平均半径を r_{A} 、酸素イオンの平均半径を r_{O} 、Mnイオンの平均半径を r_{Mn} とする〕。

【請求項6】 上記Aが、Laである請求項4又は5記載の赤外線検出材料。

【請求項7】 赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、
上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属から選択された

許容因子＝

$$\{r_{\text{Nd}} \times (1-x) + r_{\text{A}} \times x + r_{\text{O}}\} / \{\sqrt{2} \times (r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}})\}$$

類金属から選択された一種類以上の金属とし、

一般式 $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする赤外線検出材料。

【請求項3】 上記Aが、La及びSrから選択された一種類以上の金属である請求項1又は2記載の赤外線検出材料。

【請求項4】 赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、
上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属から選択された一種類以上の金属とし、
一般式 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする赤外線検出材料。

【請求項5】 請求項4記載の一般式 $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物において、以下の式(1)に示す許容因子が0.88以下である赤外線検出材料。

一種類以上の金属とし、

一般式 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物をいいることを特徴とする赤外線検出材料。

【請求項8】 請求項7記載の一般式 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物において、以下の式(2)に示す許容因子が0.88以下である赤外線検出材料。

… (2)

【但し、Ndイオンの平均半径を r_{Nd} 、Aイオンの平均半径を r_A 、酸素イオンの平均半径を r_O 、Mnイオンの平均半径を r_{Mn} とする】。

【請求項9】 上記Aが、Laである請求項7又は8記載の赤外線検出材料。

【請求項10】 さらに、上記金属酸化物が、Al、Fe、Cr、Co及びNiから選択された一種類以上の金属を含有している請求項1～9のいずれか一つに記載の赤外線検出材料。

【請求項11】 温度変化に対応して抵抗値が変化する検出部を備え、該検出部に入射される赤外線強度を検出する熱型赤外線検出器において、上記検出部が、請求項1～10のいずれか一つに記載された赤外線検出材料からなることを特徴とする赤外線検出器。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】また、本発明にかかる第3の赤外線検出材料は、赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属から選択された一種類以上の金属とし、一般式 $Sm_{1-x}A_xMnO_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物を含んでいることを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】また、本発明にかかる上記第3の赤外線検出材料は、上記AがLaであるのが好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】本発明にかかる第4の赤外線検出材料は、赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化する赤外線検出材料であって、上記赤外線検出材料が、Aを希土類金属から選択された一種類以上の金属とし、一般式 $Nd_{1-x}A_xMnO_3$ ($0 \leq x < 1$) で表される金属酸化物を用いることを特徴とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】さらに、本発明にかかる上記第4の赤外線検出材料は、AがLaであるのが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】実施の形態3. 実施の形態3にかかる熱型赤外線検出器においては、赤外線検出部5を、サマリウム(Sm)、希土類金属から選択された一種類以上の金属(以下Aで示す)、及びマンガン(Mn)からなり、一般式 $Sm_{1-x}A_xMnO_3$ (但し、 $0 \leq x < 1$ とする) で示される金属酸化物で形成したことを特徴とする。Aで示される希土類金属は、具体的にはランタン(La)、プラセオジウム(Pr)等が用いられる。例えば、上記赤外線検出部5は、Sm:A:Mn=1-x:x:1 (但し、 $0 \leq x < 1$ とする) となるように組成制御された薄膜として形成される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】尚、Aが希土類金属から選択されたn種類の金属、M1、M2、M3、...、Mnからなる $M1a_1M2a_2M3a_3...Mnan$ で示される金属である場合、 $X = a_1 + a_2 + a_3 + ... + a_n$ を満たす。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】実施の形態4. 実施の形態4にかかる熱型赤外線検出器においては、赤外線検出部5を、ネオジウム(Nd)、希土類金属から選択された一種類以上の金属(以下Aで示す)、及びマンガン(Mn)からなり、一般式 $Nd_{1-x}A_xMnO_3$ (但し、 $0 \leq x < 1$ とする) で示される金属酸化物で形成したことを特徴とする。Aで示される希土類金属は、具体的にはランタン(La)、プラセオジウム(Pr)等が用いられる。上記赤外線検出部5は、例えば、Nd:A:Mn=1-x:x:1 (但し、 $0 \leq x < 1$ とする) となるように組成制御された薄膜として形成される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】尚、Aが希土類金属から選択されたn種類

の金属、 M_1 、 M_2 、 M_3 、...、 M_n からなる $M_1 a_1 M_2 a_2 M_3 a_3 \dots M_n a_n$ で示される金属である場合、 $X = a_1 + a_2 + a_3 \dots + a_n$ を満たす。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】削除

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】削除

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】削除

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】削除

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】削除

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】削除

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】実施例3. 実施例3として、上記実施例2の変形例として、出発材料として、純度5N、平均粒径が約 $0.5 \mu m$ の Bi_2O_3 粉末、 La_2O_3 粉末、 MnO_4 粉末及び Al_2O_3 粉末を準備し、各材料を $Bi : La : Mn : Al = 0.667 : 0.333 : 1 : 0.1$ となるように秤量し、実施例2と同様の方法で、 $Bi_{0.667}Al_{0.333}A_{10.1}MnO_{3.15}$ （以下、サンプルCとする）を製作した。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】続いて、前述と同じ方法でサンプルCの抵抗温度係数を測定した。サンプルCの抵抗温度係数を図4に示す。図4のグラフからは、 $0^\circ C \sim 35^\circ C$ 、即ち室温領域において、サンプルCは $2.5\%/^\circ C$ 以上の抵抗温度係数を保持していることが判る。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】削除

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】削除

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】実施例4. 実施例4として、上記実施の形態3及び4にかかる赤外線検出材料の許容因子（tolerance factor、以下 $t.f$ と略）と抵抗温度係数との相関について測定した。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】削除

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】上記定義式を利用して、上記実施の形態3にかかる赤外線検出材料の特性評価用サンプル $S_{m1-x}A_xMnO_3$ 及び実施の形態4にかかる赤外線検出素子 $N_{d1-x}A_xMnO_3$ を X および A を変化させたものを複数個製作し、上記特性評価用サンプルの $t.f$ 及び $30^\circ C$ における抵抗温度係数を測定し、図5に示す相関関係Aを見出した。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】削除

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】実施例5. 実施例5として、実施の形態4にかかる赤外線検出部の特性評価用サンプルを、 $t.f$ が 0.88 以下になるように製作した。具体的には、 $x = 0.5$ 、 A をランタン（ La ）とし、 $t.f = 0.877$ の $Nd_{0.5}La_{0.5}MnO_3$ （サンプルDとする）を製作した。サンプルDの製作方法は、出発材料として、純度5N、平均粒径が約 $0.5 \mu m$ の Nd_2O_3 粉末、 La_2O_3 粉末、 MnO_4 粉末材料を準備し、各材料を $Nd : L$

a : Mn = 0.5 : 0.5 : 1となるように秤量し、次に、上記サンプルAと同じ方法で、直径約20mm、厚さ約3mmのディスク型仮成形体を製作した。続いて、上記仮成形体を大気中で1300℃で24時間熱処理し、再度シェーキングミルに投入して、二次乾式粉碎を約30分行った。さらに、該二次乾式粉碎によって得られた粉末材料を、金型中で圧力約1.5 t/cm²で加圧して、長さ約20mm、幅約2mm、厚さ約0.5mmのペレットを製作し、該ペレットを、酸素ガス気流中で1400℃、5時間の熱処理を施すことで、サンプルDを完成させた。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】実施例6. 実施例6として、t、fが0.880以上になる赤外線検出材料の特性評価用サンプルを製作した。具体的には、t、f=0.881である赤外線検出材料Sm_{0.25}La_{0.75}MnO₃の特性評価用サンプル（以下サンプルEとする）を製作した。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】続いて、前述と同じ方法で測定したサンプルEの抵抗温度係数を図3（b）に示す。図3（b）のグラフから明らかなように、抵抗温度係数は概ね良好であった。但し、上記実施例4、5と比較すると、サンプルEの抵抗温度係数は、25℃を超えると2%以下になる。従って、上記実施例4、5の方が、さらに優れていることが判る。

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】実施例7. 実施例7として図1に示す赤外線検出器1を製作した。具体的には、上記実施例2にかかる赤外線検出材料をBi_{0.667}A_{0.333}MnO₃（以下、サンプルFとする）を、スパッタ法によって成膜して赤外線検出部5を形成し、赤外線検出器を1完成させた。なお、上記赤外線検出材料を成膜する方法は、蒸着法、CVD法等の成膜方法であってもよく、本発明は本実施例の成膜方法に限定されない。

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】続いて、上記サンプルFを恒温槽に入れ、各温度における抵抗値を測定した。通電の際にサンプルの自己発熱によって発生する温度誤差を可能な限り小さくする為に、抵抗値の測定にはパルス通電測定法を採用した。測定した抵抗値から、上記と同様の方法で算出したサンプルFの抵抗温度係数を図6に示す。図6のグラフからは、0～35℃、即ち室温～高温領域において、サンプルFは4%/℃以上の抵抗温度係数を保持していることが判る。サンプルFの組成は、サンプルBと同じであるが、赤外線検出材料である薄膜を赤外線検出器としてデバイス化することで、シリコン基板材料2と赤外線検出材料との熱膨張係数によって赤外線検出部に発生する歪みによって、抵抗温度係数が向上したと考えられる。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】本発明にかかる第3の赤外線検出材料は、金属酸化物Sm_{1-x}A_xMnO₃においてAを希土類金属から選択された一種類以上の金属とするので室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】本発明にかかる第3の赤外線検出材料は、金属酸化物Sm_{1-x}A_xMnO₃のAを、Laとすることで、室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】本発明にかかる第4の熱型赤外線検出材料は、Nd_{1-x}A_xMnO₃で示される金属酸化物のAを、希土類金属から選択された一種類以上の金属とするので室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることができる。

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】本発明にかかる第4の熱型赤外線検出材料は、金属酸化物Nd_{1-x}A_xMnO₃のAを、Laとすることで、室温領域で優れた抵抗温度係数を得ることがで

きる。

【手続補正 3 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施の形態 1 にかかる熱型赤外線検出器を示しており、(a) は上記赤外線検出器の斜視図であり、(b) は図 1 (a) で示された赤外線検出器の線 I_b - I_b に沿った断面図である。

【図 2】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の抵抗値を測定する為に、該金属酸化物に電極を設けた状態を示す。

【図 3】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の温度と抵抗温度係数との関係をグラフで表したもので、(a) は、実施例 1 にかかる $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_5$ 、実施例 2 にかかる $\text{Bi}_{0.667}\text{La}_{0.333}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.33}\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ に関するものであり、(b) は、実施例 5 にかかる $\text{Nd}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ 及び実施例 6 にかかる $\text{Sm}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{MnO}_3$ に関するものを示す。

【図 4】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の温度と抵抗温度係数との関係をグラフで表したもので、実施例 3 にかかる $\text{Bi}_{0.667}\text{La}_{0.333}\text{MnAl}_{0.1}\text{O}_{3.15}$ に関するものを示す。

【図 5】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の許容因子 (t. f) と 30℃ における抵抗温度係数との関係をグラフで表したものである。

【図 6】 本発明にかかる赤外線検出材料である金属酸化物の温度と抵抗温度係数との関係をグラフで表したもので、実施例 7 にかかる $\text{Bi}_{0.667}\text{La}_{0.333}\text{MnO}_3$ に関するものを示す。

【符号の説明】

1 熱型赤外線検出器、 2 シリコン基板、 3 配線、 4 ブリッジ構造体、 5 赤外線検出部、 6 中空部、 7 保護膜、 8 脚部、 9 受光部、 10 サンプル、 11 通電用電極、 12 電圧測定用電極。

【手続補正 3 4】

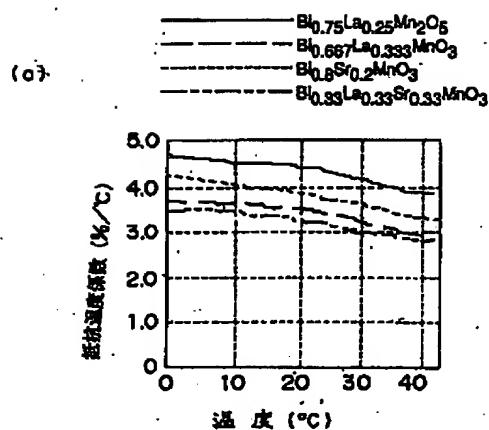
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3

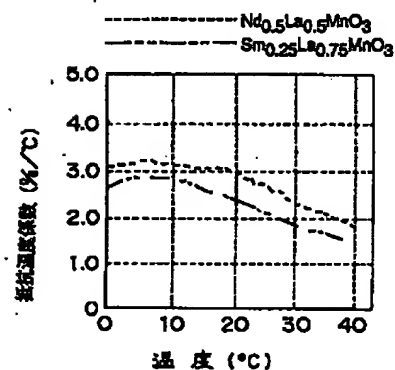
【補正方法】変更

【補正内容】

【図 3】



(b)



【手続補正 3 5】

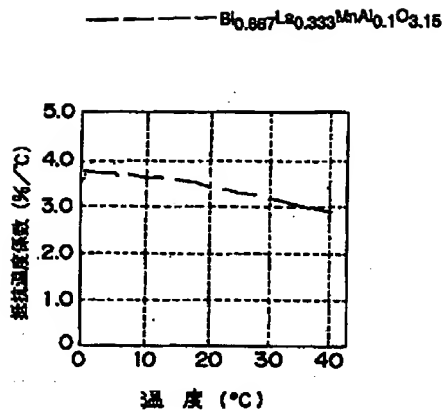
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 4】



【手続補正 36】

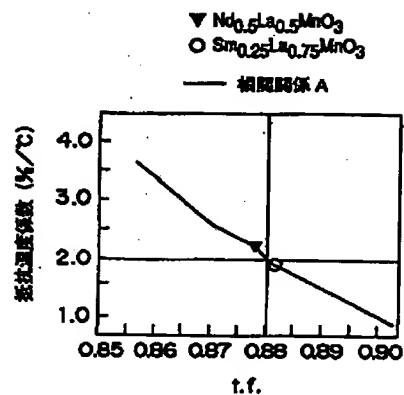
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 樋熊 弘子

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 若田 光延

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
菱電機株式会社内

F ターム(参考) 2G065 AA04 AB02 BA12 BA14 BA40
2G066 BA09 BA55 BA60